

⑫ 公開特許公報(A)

平4-126790

⑤Int. Cl.⁵C 09 K 11/06
H 01 L 33/00
H 05 B 33/14

識別記号

Z
A

庁内整理番号

6917-4H
8934-4M
8815-3K

⑬公開 平成4年(1992)4月27日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑭発明の名称 発光素子

⑰特 願 平2-247161

⑱出 願 平2(1990)9月19日

⑲発 明 者 高 原 茂 神奈川県横浜市栄区飯島町2882
 ⑲発 明 者 福 田 信 弘 神奈川県横浜市栄区飯島町2882
 ⑲発 明 者 大 橋 豊 神奈川県藤沢市本鶴沼3-8-3
 ⑲出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

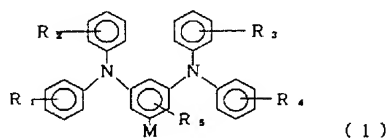
明 細 書

1. 発明の名称

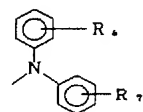
発光素子

2. 特許請求の範囲

1. 少なくとも透明電極上に有機化合物からなる正孔輸送層、発光層、電極を順に積層した構成からなり、有機化合物からなる正孔輸送層が、一般式(1)



(式(1)において、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅は水素原子、アルキル基、アルコキシル基、ハロゲン原子を示し、それぞれ置換できるかぎり置換してもよく、また、すべての置換基は同一でも、それぞれ互いに異なってもよい。Mは水素原子、アルキル基、アルコキシル基、ハロゲン原子、または、一般式(2)



(式(2)においてR₆、R₇は水素原子、アルキル基、アルコキシル基、ハロゲン原子を示し、それぞれ置換できるかぎり置換してもよく、また、すべての置換基は同一でも、それぞれ互いに異なってもよい)を示す]

で表されるm-フェニレンジアミン系化合物であることを特徴とする発光素子。

2. 発光層と電極の間に電子輸送層が積層されている請求項1記載の発光素子。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は液晶のバックライトや各種デコレーションなどの照明や、ディスプレイや表示、光通信の光源などに用いられる薄膜型の発光素子に関する。

[従来の技術]

高輝度の電荷注入型有機電界発光素子が最近発表され、これらが面発光素子であり、マトリックス可動型ディスプレイなどへの応用が期待されている。

これらの電荷注入型電界発光素子については、例えば、アブライド フィジックス レター (Appl. Phys. Lett.) 51 913 (1987) や ジャパニーズ ジャーナル オブ アブライド フィジックス (Jpn. J. Appl. Phys.) 27 1269 (1988) などに発表されている。発表されている薄膜デバイスの積層構造は、ガラスなどの透明基板上に透明電極を作成し、その上にジアミンなどの有機化合物からなる正孔輸送層、発光層、電極からなり、全体の厚さは数 μ m以下の薄膜発光素子となり得る。

[発明が解決しようとする課題]

上記の有機電界発光素子においては、発光強度が時間とともに低下していく現象、すなわち発光輝度の経時劣化が課題とされている。したがって発光輝度の経時劣化の改善と発光輝度の向上が望

まれている。

[課題を解決するための手段]

本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、有機化合物からなる正孔輸送層にもちいるジアミン誘導体として、*m*-フェニレンジアミン系化合物を用いることによって、高効率の薄膜型発光素子が得られるのではないかと着想を得て、これを試みたところ、高発光効率のみならず経時劣化の少ない薄膜型発光素子を実現し、本発明を完成した。

電子写真用感光体の研究において、トリフェニルアミン系のジアミン誘導体が正孔輸送層の材料として知られている。この中でも、*m*-フェニレンジアミン系化合物については、例えば田中、横山らの日本化学会第56回春期年会、3 XII C 39での発表にみられるように、電子写真用感光体の樹脂分散系のキャリア輸送材料として、*m*-フェニレンジアミン系化合物が検討され、他のアミン系化合物と比較して、高いドリフト移動度を有している。この理由として、フェニレンジアミンが*m*

位についた誘導体では、分子内の電子密度の偏りが小さいと見込まれている。このために、正孔を移動する中間状態であるイオンラジカル状態が分子内で局在化せず、高いドリフト移動度を与えるのではないかと提案している。

電子写真用感光体においては、通常、正孔輸送材料は樹脂に分散させて用いられ、光によって電荷を発生する電荷発生材料とともに用いられる。また、電子写真用感光体に用いられる正孔輸送層は20 μ m程度の厚みで形成され、電荷発生材料で発生した微量の正孔を輸送し、コロナ帯電した表面電荷を消去する機能を果たしている。

これに対して、本発明における発光素子においては、電子写真用素子における帯電電荷の消去とは異なり、連続的な直流電流が直接流れるばかりではなく、正孔輸送層には高い電界をかけるため非常に薄い膜が形成され樹脂などは用いられない。

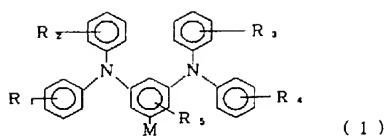
しかしながら、*m*-フェニレンジアミン系化合物の正孔を移動するイオンラジカル状態の非局在化が本発明におけるような素子においても、高い

正孔輸送能を発現し、発光効率を向上させるのではないかと考えた。また、意外なことに、今まで*m*-フェニレンジアミン系化合物は発光素子に用いられたことはなかった。

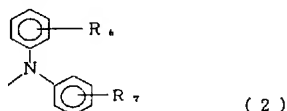
驚いたことには、*m*-フェニレンジアミン系化合物を正孔輸送層に用いたところ、高い発光輝度を得られたのみならず、発光の経時劣化が小さくなることを見いだした。これは、*m*位の置換体であるため、*p*位での置換体などに比べて対称性がくずれ、本発明で用いられるようなバインダーなどの構成物がない薄膜においてもドメインなどをつくりにくいためであると考えられる。

これによって、高い正孔輸送能をもちながら安定な正孔輸送層が得られたものと考えられる。

本発明は、少なくとも透明電極上に有機化合物からなる正孔輸送層、発光層、電極を順に積層した構成からなり、有機化合物からなる正孔輸送層が、一般式(1)



(式(1)において、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子を示し、それぞれ置換できるかぎり置換してもよく、また、すべての置換基は同一でも、それぞれ互いに異なってもよい。Mは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、または、一般式(2)



(式(2)において R_6 、 R_7 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子を示し、それぞれ置換できるかぎり置換してもよく、また、すべての置換基は同一でも、それぞれ互いに異な

つ膜を挿入または積層してもよい。

本発明における透明電極は図1では101で示される。用いられる材料は、入射光あるいは出力光に対して十分な光透過性を持つものであればよい。好適な例としては、正孔輸送層に正孔を注入しやすいものが好まれ、一般的に電子の仕事関数の大きな金属、合金、金属酸化物などの金属化合物薄膜や、それらの積層された薄膜などが用いられる。例えば、白金、金、セレン、パラジウム、ニッケル、タングステン、タンタル、テルルなどの金属や合金化合物またはそれらの積層膜、CuIなどの金属化合物薄膜や積層膜が好ましい例としてあげられる。

本発明において、透明電極上に有機化合物からなる正孔輸送層が形成される。図1においては、有機化合物からなる正孔輸送層は102で示される。本発明の特徴はこの有機化合物からなる正孔輸送層材料に、一般式(1)で示されるm-フェニレンジアミン系化合物を用いることである。

例えば、好適な例としてN,N,N',N'-テトラフェ

ンニル-1,3-ジアミノベンゼン(m-PDA)を示す]

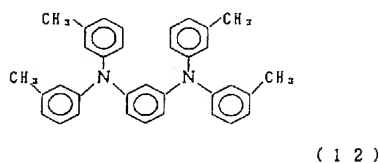
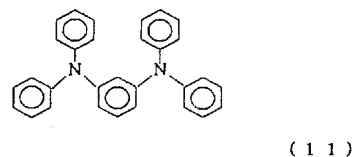
で表されるm-フェニレンジアミン系化合物であることを特徴とする発光素子及び発光層と電極の間に電子輸送層が積層されている上記の発光素子に関するものである。

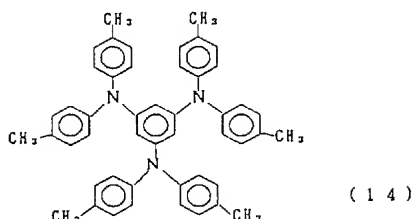
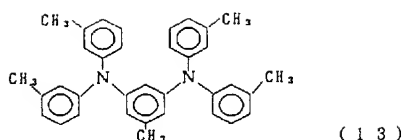
すなわち、m-フェニレンジアミン系化合物を正孔輸送層とした高輝度で低劣化の薄膜型発光素子である。

なお、式(1)及び(2)において「それぞれ置換できる」の意味は式中の各ベンゼン環が各々1~5の置換基を持ちうることを意味する。

図1は本発明の構成を例示した図である。図1において100は透明基板を表し、製造上および素子の機械的構成要素や保護の目的で用いられるが、場合によってはなくとも構わない。透明基板は入射光に対して透明であればよく、好適な例としては、ガラスやプラスチック樹脂基板があげられる。これらの基板には発光する光を一部分除去するために無機や有機の顔料や染料などの添加物を加えてもよい。また、光学フィルター機能をも

ニル-1,3-ジアミノベンゼン(m-PDA)〔式(11)〕、N,N,N',N'-テトラキス(3-メチルフェニル)-1,3-ジアミノベンゼン(4Me-m-PDA)〔式(12)〕、N,N,N',N'-テトラキス(3-メチルフェニル)-3,5-ジアミノトルエン(5Me-m-PDA)〔式(13)〕、N,N,N',N',N'',N'''-ヘキサキス(4-メチルフェニル)-1,3,5-トリアミノベンゼン(6Me-1,3,5-DPAB)〔式(14)〕などをあげることができる。これらの例の構造式を式(11)から式(14)に示す。





また、これらの *m*-フェニレンジアミン系化合物の合成方法は、例えば、特開平 1-142642 号に開示され一般に知られているものである。

本発明における有機化合物からなる正孔輸送層の厚さは特に限定されないが通常 5 nm から 2 μ m が採用される。

本発明における正孔輸送層の製造方法としては、真空蒸着法や昇華法、モレキュラービームエビタキシー法、LB 法、ディッピングやスピンコート

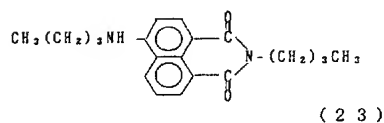
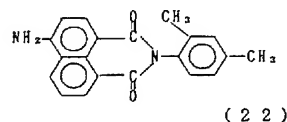
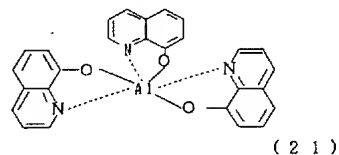
で励起状態で錯体を形成する化合物やポリアセチレン、ポリシランなどを挙げることができる。また、金属と有機物の配位子からなる金属錯体化合物が好ましい例としてあげられる。具体的な例としては金属種としては例えば、Al、Ga、Ir、Zn、Cd、Mg、Pb、Ta などが好ましく、有機物からなる配位子としては、例えばボルフィリン、クロロフィル、8-ヒドロキシキノリン（オキシシン）、フクロシアニン、サリチルアルデヒドオキシム、1-ニトロソ-2-ナフトール、クフェロン、ジチゾン、アセチルアセトンなどが用いられる。より具体的には、例えば、オキシシン錯体、5,7-ジブロムオキシシン錯体、5,7-ジヨードオキシシン錯体、チオオキシシン錯体、メチルオキシシン錯体があげられ、より具体的にはアルミニウムオキシシン錯体、鉛オキシシン錯体、鉛ジブロムオキシシン錯体、鉛(5,7-ジヨードオキシシン)錯体、鉛チオオキシシン錯体、鉛セレンオキシシン錯体、ビスマスメチルオキシシン錯体などが好ましい例としてあげられる。代表例として式(21)に示されるトリス(8-

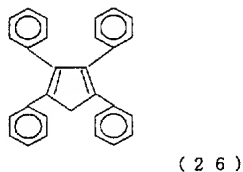
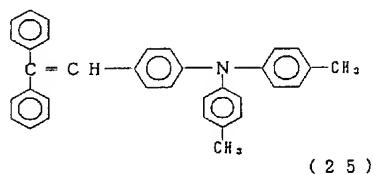
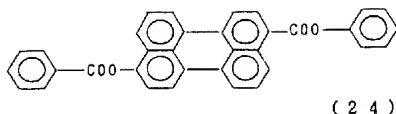
などの塗布法などの物理的または化学的な薄膜形成方法をとることができる。

上記の有機化合物からなる正孔輸送層と接して発光層が形成される。図1においては103が発光層を示す。本発明における発光層に用いられる有機化合物としては、高い発光量子収率をもち、外部摂動を受けやすい π 電子系を有し、容易に励起されやすい有機化合物などが好適に用いられる。

このような有機化合物としては、例えば、アントラセン、コロネン、ペリレンなどの縮合多環芳香族炭化水素類や *p*-ターフェニル、ポリ-*p*-キシレンなどのポリフェニル類、2,5-ジフェニルオキサゾール、1,4-ビス(2-メチルスチリル)-ベンゼンなどのジスチルベンゼン類、シクロペンタジエン類、ペリノン類、キサンチン類、クマリン類、アクリジン類、NK1952(日本感光色素製品)などのシアニン色素類、ベンゾフェノン類、フクロシアニン色素類、ならびに、上記以外の複素環化合物、芳香族アミン、芳香族ポリアミン、およびキノン構造を有する化合物の中

ヒドロキシキノリン)アルミニウムや式(22)から式(26)に示されるような多環系の化合物があげられる。





また、これらの化合物の混合物を用いてもかまわない。

これらの発光層にドーパントと呼ばれる添加剤を0.01wt%から30wt%の量で添加することにより

で示される。また、電極と発光層との間に電子輸送層をもうけてもよい。

本発明において、発光層もしくは電子輸送層と接する電極は透明または半透明、または透明でなくともよい。ここで用いられる電極は発光層または電子輸送層に電子を注入しやすいものが好ましく、一般に電子の仕事関数の小さな金属や合金薄膜、その積層膜が用いられ、例えば、マグネシウム、リチウム、カリウム、カルシウム、ルビジウム、ストロンチウム、セリウムなどの金属薄膜やマグネシウム-銀などの合金やCs-O-Ag、Cs₃Sb、Na₂KSb、CsNa₂KSb、などの金属化合物薄膜、またはそれらの積層薄膜があげられる。本発明において、発光層と電極との間にあってもよい電子輸送層に用いられる材料としては、例えば、式(31)や式(32)に示されるようなジフェノキノン類などの交差共役系化合物やベンゾフェノン系、ヒドラゾン系の化合物や2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノンや式(33)に示される化合物などのフルオレン系化合物などが好適な例

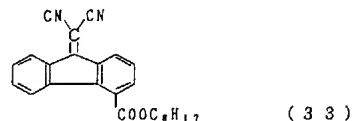
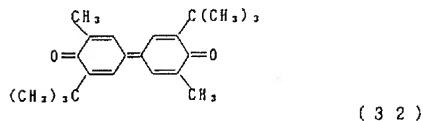
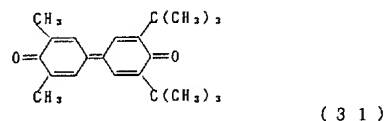
発光色を変えることができる。例えば式(21)に示されているトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムにクマリンを添加することによってもとの緑色の発光から青緑色の発光となる。また、スチリル系色素の添加では橙色の発光色が得られることが知られている。添加剤をいれた場合の発光は添加剤からの発光であり、添加剤を変えることによって発光を変えることができることを示している。

本発明における発光層はこれらの有機化合物の非晶質、微結晶または微結晶を含む非晶質、多結晶、単結晶層である。層の厚さは特に限定されないが通常5nmから2μmが採用される。

本発明における発光層の製造方法としては、真空蒸着法や昇華法、モレキュラービームエビタキシー法、LB法、ディッピングやスピンコートなどの塗布法などの物理的または化学的な薄膜形成方法をとることができる。

さらに発光層と接して電極がもうけられる。本発明を示す例である図1において、電極は104

としてあげることができる。



本発明における電子輸送層の製造方法としては、真空蒸着法や昇華法、モレキュラービームエビタキシー法、LB法、ディッピングやスピンコートなどの塗布法などの物理的または化学的な薄膜形成方法をとることができる。膜厚としては特に制限はないが、10nmから2μm程度が使用される。

〔発明の効果〕

本発明の発光素子はm-フェニレンジアミン系化合物を正孔輸送層に用いることによって、発光輝度の経時劣化が改善され、なおかつ高い発光輝度をもつ発光素子である。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、これにより本発明の実施の形態が限定されるものではない。

実施例 1

ITOを透明電極として 200 nmの厚さでパターンエッチングされているガラス基板（松崎真空社製）上に真空蒸着法によってm-フェニレンジアミン系化合物であるm-PDAの薄膜を作成した。真空度 10^{-4} Torrの条件で水晶発振膜厚計の振動数が 0.5 kHz変化したところで蒸着をやめ、さらに、同条件でトリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウムをこの層の上に蒸着した。膜厚は水晶発振膜厚計が 0.4kHz 変化するところまでとした。さらに、この上に真空度 2×10^{-4} Torrの条件

で水晶発振膜厚計の振動数が 0.6kHz 変化したところで蒸着をやめ、さらに、同条件でトリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウムをこの層の上に蒸着した。膜厚は水晶発振膜厚計が 0.4kHz変化するところまでとした。さらに、この上に真空度 2×10^{-4} Torrの条件でMgを 200 nmの厚みまで真空蒸着した。

ここで用いたp-PDAは以下のようにして合成した。N,N'-ジフェニル-1,4-ジアミノベンゼン（東京化成）21.8g、炭酸カリウム8.5g、銅粉末1.1g、ニトロベンゼン100mlを24時間還流反応させた。反応後、水蒸気蒸留により溶媒および未反応原料を除いた。残留物を水洗しベンゼン 400 mlにあげ、硫酸マグネシウムで乾燥し、不溶物をろ過で除去した。この溶液から展開液をベンゼン-ヘキサン1:1（体積比）として活性アルミナカラムクロマトで分離を行い、最初に溶出してくるフラクションをわけとった。溶媒を留去して淡黄色の固体を得た。収量9.8g、収率 44%。ベンゼン-メタノールから再結晶しうすい黄色の板結晶を

でMgを 200 nmの厚みまで真空蒸着した。

このようにして作成した積層薄膜の電極のITO側を正、Mg側を負にして電圧をかけると発光が観測された。電圧を逆に印加した場合は発光は観測されなかった。

電圧に対する発光輝度特性を図2に示す。2000 cd/m^2 近くまでの発光輝度が得られ、高い発光輝度の素子であることが示される。

この試料に電圧を印加したまま、ドライボックス中で連続発光させた。この場合の発光輝度が初期において $127 \text{cd}/\text{m}^2$ であったものが 100時間後に同じ12Vの電圧の印加で $113 \text{cd}/\text{m}^2$ であった。

比較例 1

実施例1に準じて、ITOを透明電極として 200 nmの厚さでパターンエッチングされているガラス基板（松崎真空社製）上に真空蒸着法によってフェニレンジアミン系化合物であるがm位の置換体ではないN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス（3-メチルフェニル）-1,4-ジアミノベンゼン（p-PDA）の薄膜を作成した。真空度 10^{-4} Torrの

得た。この結晶をさらに昇華精製し白色固体となったものを使用した。融点170-171℃。

作成した積層薄膜試料の電圧に対する発光輝度特性を図3に実線で示した。

この試料に電圧を印加したまま、ドライボックス中で連続発光させた。この場合の発光輝度が初期において18Vの電圧印加で $118 \text{cd}/\text{m}^2$ であったものが 100時間後に同じ18Vの電圧の印加で $70 \text{cd}/\text{m}^2$ と減少した。

実施例1と比較すると電圧-輝度特性が劣り、輝度の経時劣化に大きな差があることがわかる。

比較例 2

比較例1と同様、実施例1に準じて、ITOを透明電極として 200 nmの厚さでパターンエッチングされているガラス基板（松崎真空社製）上に真空蒸着法によってm-PDAの代わりに正孔輸送材料の一つとして知られているニッケルフタロシアニン（東京化成）の薄膜を作成した。真空度 10^{-4} Torrの条件で水晶発振膜厚計の振動数が 0.4 kHz 変化したところで蒸着をやめ、さらに、同条

件でトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムをこの層の上に蒸着した。膜厚は水晶発振膜厚計が0.4kHz変化するところまでとした。さらに、この上に真空度 2×10^{-4} Torrの条件でMgを200nmの厚みまで真空蒸着した。作成した積層薄膜試料の電圧に対する発光輝度特性を図3に破線で示した。

実施例1と比較すると電圧-輝度特性が大きく劣ることが示される。

実施例2

ITOを透明電極として200nmの厚さでバターンエッチングされているガラス基板(松崎真空社製)上に真空蒸着法によってm-フェニレンジアミン系化合物であるN,N,N',N',N'',N'''-ヘキサキス(4-メチルフェニル)-1,3,5-トリアミノベンゼン(6Me-1,3,5-DPAB)の薄膜を作成した。真空度 10^{-4} Torrの条件で水晶発振膜厚計の振動数が0.6kHz変化したところで蒸着をやめ、さらに、同条件でトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムをこの層の上に蒸着した。

度を示した。

この試料に電圧を印加したまま、ドライボックス中で連続発光させた。この場合の発光輝度が初期において10Vの電圧印加で 115cd/m^2 であったものが100時間後に同じ10Vの電圧の印加で 105cd/m^2 であった。実施例1と同様安定性に優れていることが示される。

4. 図面の簡単な説明

図1は本発明の構成例を示す斜視図である。

- | | |
|-----------|----------|
| 100:透明基板 | 101:透明電極 |
| 102:正孔輸送層 | 103:発光層 |
| 104:電極 | |

図2および図4はそれぞれ実施例1および2の電圧-輝度特性を表したグラフである。

図3は比較例の電圧-輝度特性を表したグラフである。

——: 比較例1 : 比較例2

特許出願人 三井東圧化学株式会社

膜厚は水晶発振膜厚計が0.4kHz変化するところまでとした。さらに、この上に真空度 2×10^{-4} Torrの条件でMgを200nmの厚みまで真空蒸着した。

ここで用いた6Me-1,3,5-DPABは以下のようにして合成した。フロログルシノール(半井化学)2gとp,p'-ジトリルアミン(東京化成)14.5g、ヨウ素0.6gをオートクレーブ中250℃で20時間反応させた。反応後、ベンゼン1mlにあげ、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウムをそれぞれ5gづつ加えて2時間攪拌した。ろ過で不溶物を除去し、この溶液から展開液をベンゼン-ヘキサン1:1(体積比)として活性アルミナカラムろ過を行った。溶媒を留去し、昇華管を使ってp,p'-ジトリルアミン、油状物を除いてうすい茶色の固体を得た。収量0.66g、収率6.3%。ベンゼン-メタノールから再結晶し白色の針状結晶を得てこれを使用した。融点234-236℃。

作成した積層薄膜試料の電圧に対する発光輝度特性を図4に示した。実施例1と同様高い発光輝

図 1

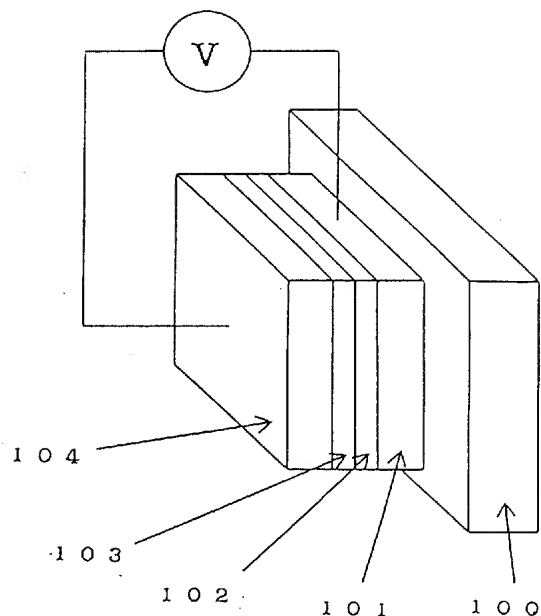


図 3

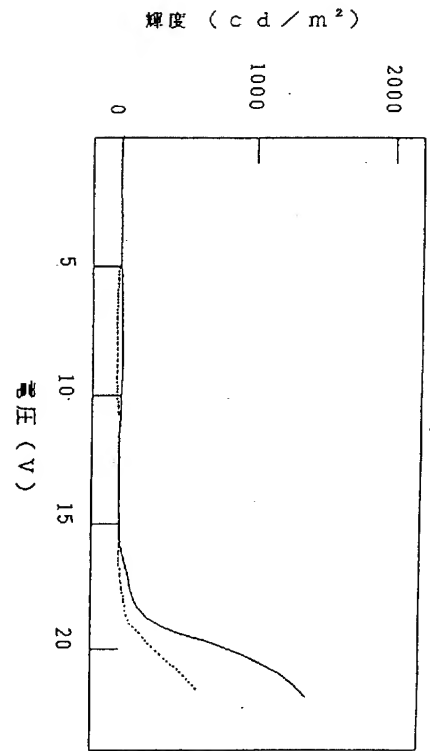


図 2

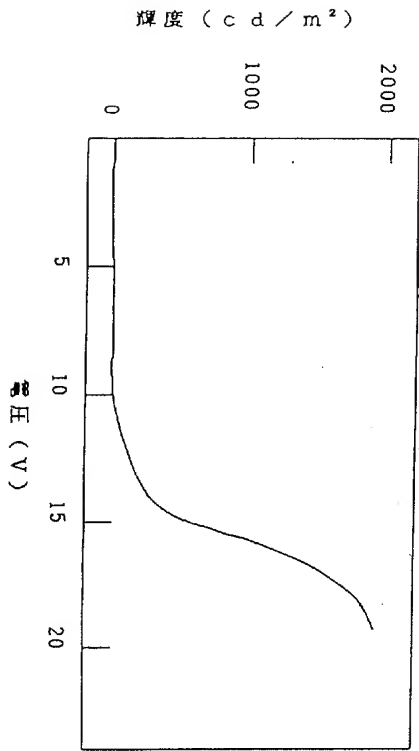
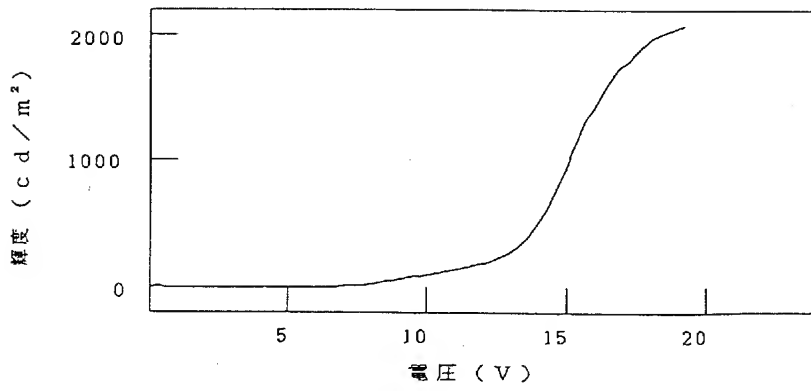


図 4



PAT-NO: JP404126790A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04126790 A
TITLE: LUMINESCENT ELEMENT
PUBN-DATE: April 27, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TAKAHARA, SHIGERU	
FUKUDA, NOBUHIRO	
OHASHI, YUTAKA	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUI TOATSU CHEM INC	N/A

APPL-NO: JP02247161
APPL-DATE: September 19, 1990

INT-CL (IPC): C09K011/06 , H01L033/00 ,
H05B033/14

US-CL-CURRENT: 252/301.21

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a thin-film type luminescent element, having a positive hole transport layer which is a specific m-phenylenediamine-based compound, improved in deterioration of emission brightness with time, having the high emission

brightness and usable as light sources, etc., for illumination, display, indication and optical communication.

CONSTITUTION: The objective luminescent element having a positive hole transport layer which is an m-phenylenediamine-based compound expressed by formula I [R1 to R5 are H, halogen or alkyl or alkoxy which may be respectively substituted; M is H, alkyl, alkoxy, halogen or formula II (R6 and R7 are H, halogen or alkyl or alkoxy which may be respectively substituted)].

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio